This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/59716 B01J 19/00 A2 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1999 (25.11.99)

Veröffentlicht

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/03287

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Mai 1999 (12.05.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 22 077.4

16. Mai 1998 (16.05.98)

DE

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STU-DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAIER, Wilhelm-Friedrich [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE). KLEIN, Jens [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE). LEHMANN, Christian [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz I, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE). SCHMIDT, Hans-Werner [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE).
- (74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, Bahnhofsvorplatz 1, D-50667 Köln (DE).
- (54) Title: COMBINATIONAL METHOD FOR MICROGRAM-SCALE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CRYS-TALLINE AND AMORPHOUS LIBRARIES OF MATERIALS
- (54) Bezeichnung: KOMBINATORISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON KRISTALLI-NEN UND AMORPHEN MATERIALBIBLIOTHEKEN IM MIKROGRAMM-MASSSTAB
- (57) Abstract

The invention relates to a method for wet chemical production of a plurality of libraries of materials consisting of solids, whereby the solids are separated from reaction mixtures in microreaction chambers on a base plate serving at the same time as substrate for the library. Depending on the material chosen for the substrate of the library, solids can be subsequently investigated in a non-destructive manner, e.g. by means of reflecting or penetrating microarea X-ray scattering.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur naßchemischen Herstellung von aus einer Vielzahl von Feststoffen bestehenden Materialbibliotheken, wobei die Feststoffe aus Reaktionsmischungen in Mikroreaktionskammern auf einer Bodenplatte abgeschieden werden, die zugleich als Bibliothekssubstrat dient. Je nach Wahl des Materials für das Bibliothekssubstrat können die Feststoffe anschließend zerstörungsfrei untersucht werden, z.B. durch reflektierende oder durchdringende Mikrobereichsröntgenstreuung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
	AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
	AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	1.uxemburg	SN	Senegal
	AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
	AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtès Königreich	MC	Мопасо	TD	Tschad
	BA	Bosnien-Herzegowina	GΕ	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
	BB	Barbados	CH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
	BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
İ	BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML.	Mali	TT	Trinidad und Tobago
	BJ	Benin	1E	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
1	BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	ŲĠ	Uganda
1	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
	CA.	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
١	CF	Zentralafrikanische Republik	JР	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
ĺ	ÇG	Kongo	KE	Kenia	NL.	Niederlande	VN	Vietnam
l	CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
1	CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusevland	ZW	Zimbabwe
ŀ	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
l	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
١	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
İ	cz	Tschechische Republik	I.C	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
ı	DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
l	DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
١	EE	Estland	I.R	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/59716 PCT/EP99/03287

Kombinatorisches Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung von kristallinen und amorphen Materialbibliotheken im Mikrogramm-Maßstab

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur naßchemischen Herstellung von aus einer Vielzahl von Feststoffen bestehenden Materialbibliotheken, wobei die Feststoffe aus Reaktionsmischungen in Mikroreaktionskammern auf einer Bodenplatte abgeschieden werden, die zugleich als Bibliothekssubstrat dient.

Der größte Engpaß in der Entwicklung neuer Wirkstoffe, Polymere und Materialien ist die Entdeckung geeigneter neuer Leitstrukturen. In Bereichen der organischen, biochemischen und pharmazeutischen Chemie hat sich die Kombinatorik als ein wichtiges Werkzeug zur Entwicklung neuer Verbindungen innerhalb weniger Jahre etabliert (z.B. Special issue: Combinatorial Chemistry. Acc. Chem. Res., 1996, 29; G. Lowe, Chemical Society Reviews, 1995, 24 (5), 309; S. R. Wilson, A. W. Czarnik, Combinatorial Chemistry - Synthesis and Applikation, John Wiley & Sons, 1997). Im Gegensatz dazu sind auf dem Gebiet der anorganischen Festkörpersynthese bzw. Materialforschung oder der technischen Katalysatorentwicklung nur wenige Beispiele bekannt, bei denen die kombinatorische Materialsuche zum Einsatz kommt. Berichtet wurde die Herstellung von Materialbibliotheken durch kombinatorische Synthesen, mit dem Ziel neue supraleitende Materialien (X.-D. Xiang et al. Science, 1995, 268, 1738), neue magnetoresistente Materialien (G. Briceno et al., Science, 1995, 270, 273) und neue lumineszierende Materialien (E. Danielson et al., Science, 1998, 279, 837) zu finden. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die Applikation der Substanzen als dünne Filme über Elektronenstrahlverdampfung oder RF-Sputtern unter reduziertem Druck zur Bildung einer Materialbibliothek führt. Formgebend wirkt dabei eine physikalische Maske, was bereits zu Bibliotheken von bis zu 25000 Materialien geführt hat. Die erste kombinatorische Erzeugung einer Materialbibliothek auf naßchemischen Weg durch Einsatz von Ink-Jet-Technologie führte zur Entwicklung lumineszierender Materialien (D. Sun et al., Adv. Mater. 9, 1046-1049, 1997). Nachteilig ist, daß dieses Verfahren nur bei Normaldruck und niederen Temperaturen eingesetzt werden kann.

Viele der bisher bekannten Materialien, speziell die für die Katalyse wichtigen porösen Stoffe, können ausschließlich naßchemisch, häufig nach dem Hydrothermalverfahren (z.B. M.W. Anderson et al., Angew. Chem., 1995, 107, 1115; D. P. Serrtano et al., Microporous Materials, 4 (1995), 273) hergestellt werden. Die Verfahren unterscheiden sich dabei lediglich durch die gewählten Temperatur- und Druckbereiche, die Variation der stöchiometrischen Verhältnisse der gewählten Vorstufen sowie in der Wahl der Templatmoleküle (L. D. Rollmann, Inorganic Compounds with unusual Properties-II, 1979, 387). Je nach Probenvolumen und Versuchsführung dauert eine Synthese unter hydrothermalen Bedingungen 2 Stunden bis mehrere Wochen. Hinzu kommen Aufarbeitung und Charakterisierung des Produktes. Wichtigste Analysenmethode ist hier die Pulverdiffraktion zur Aufklärung der Phasenstruktur. Von besonderer Bedeutung für die Anwendung solcher Materialien in Gebieten wie der Katalyse oder der Sensorik ist deren Porenarchitektur, die durch Zugabe von Templatmolekülen in der Hydrothermalsynthese steuerbar ist. Der große Zeitaufwand pro Synthese und die Vielfalt möglicher Mischoxide und Templatmoleküle hat bisher hier jede systematische und erschöpfende Untersuchung dieser Materialklassen unmöglich gemacht. Aufgrund der Vielzahl an Möglichkeiten polynärer Mischungen oxydischer Materialien sowie der generell möglichen Templatmoleküle zur Beeinflussung der Porenarchitektur solcher Stoffe ist eine Übertragung der Methoden der kombinatorischen Chemie auf die Hydrothermalsynthese attraktiv.

Über die erstmalige Anwendung kombinatorischer Methoden in der Hydrothermalsynthese berichteten Akporiaye, Karlsson und Wendelbo (D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem.*, 1998, 110, Nr. 5, 629; D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, zum Patent angemeldet, norwegische Antragsnummer 97.0788). Sie entwickelten einen Autoklaven, mit dem gleichzeitig 100 Hydrothermalsynthesen (Reaktionsvolumina von je 500 mL) bei Temperaturen bis zu 200°C durchgeführt werden können. Nachteilig ist,

daß dieses Verfahren keine Materialbibliothek erzeugt, sondern die entstandenen Feststoffe müssen den einzelnen Minireaktoren entnommen und einzeln standardmäßig charakterisiert werden. Diese Handhabung der Proben nach der Synthese erweist sich als sehr umständlich und limitiert entscheidend die Stärke dieses kombinatorischen Ansatzes.

Wir haben nun gefunden, daß sich Materialbibliotheken mit minimalsten Materialmengen (Reaktionsvolumina von 2 µL oder weniger) auf naß-chemischem Wege herstellen lassen. Hierzu werden in Mikroreaktionskammern die z. B. in Form von Bohrungen in eine Platte ("Reaktionsplatte") eingebracht sind, eine Vielzahl von Reaktionsmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung gleichzeitig zur Reaktion gebracht, wobei sich die erzeugten Feststoffe auf der darunter befindlichen Reaktorbodenplatte abscheiden. Anschließend werden die Feststoffe von der überstehenden flüssigen Phase befreit, kalziniert und haften dann örtlich separiert auf der Bodenplatte. Durch geeignete Wahl des Materials der Reaktorbodenplatte kann diese gleichzeitig als Bibliothekssubstrat dienen. Alternativ können die Feststoffe, oder jeweils ein Teil davon mittels einer mit einer Klebeschicht versehenen Folie auf diese übertragen werden, so daß eine kopierte Materialbibliothek mit anderem Bibliothekssubstrat entsteht.

Je nach Wahl des Materials der Reaktorbodenplatte bzw. der Folie können unterschiedliche Analysenverfahren zur Charakterisierung der Feststoffe eingesetzt werden, so z. B. die reflektierende Mikrobereichs-Röntgenbeugung, wenn die Bodenplatte aus Röntgenstrahlen elastisch streuendem Material besteht, das wenig Streuuntergrund verursacht. Geeignete Materialien hierfür sind einkristalline Platten, vorzugsweise aus Si, Cu, Quarz, Rutil, Anatas, Zirkondioxid, Ge, Al, Saphir, Fe, Ti, Zr, Co, Ni, oder Sn, besonders bevorzugt eine (711) Si-Einkristallscheibe. Für eine Untersuchung mit durchdringender Mikrobereichs-Röntgenbeugung eignen sich durchstrahlbare Materialien, z. B. Kapton, Kevlar, Teflon, Mylar, PVC, Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Al, Be oder Mg in Schichtdicken < 100 µm, bevorzugt < 10 µm.

Der Reaktor zur Erzeugung der Materialbibliotheken ist schichtweise aufgebaut: Über der Reaktorbodenplatte, die als Bibliothekssubstrat dienen kann, befinden sich mindestens zwei Reaktionsplatten aus inertem Material mit Bohrungen von 0,05 - 20 mm Durchmesser, die als Mikroreaktionskammern dienen. Die oberste Reaktionsplatte besteht aus Hartmaterial, z. B. Stahl. Darüber befindet sich eine Abdichtungsschicht ohne Bohrungen, z. B. aus Teflon, darüber nochmals eine Schicht aus Hartmaterial, mit der über geeignete Vorrichtungen die Reaktorschichten zusammengepreßt und abgedichtet werden. Bei geeigneter Wahl der eingesetzten Materialien sind Reaktionstemperaturen bis ca. 1000 °C möglich; wird Teflon zur Abdichtung verwendet, sind maximal 350 °C möglich.

Der Reaktor kann sehr klein dimensioniert werden mit extrem kleinen Reaktorvolumina und entspricht den höchsten Sicherheitsanforderungen. Die sinnvolle und praktikable Miniaturisierung der Materialbibliothek wird derzeit lediglich zum einen durch die Fokussierbarkeit des Röntgenstrahls bei der Messung der Röntgenbeugung und zum anderen durch die Dimensionierung der Flüssigdosierung limitiert. Während mit einem kleinsten Röntgenstrahldurchmesser von 50 μm bereits 10 Proben pro mm analysiert werden könnten (= 10.000 Proben / cm²), sind bei einer dosierbaren Probenmenge von 0,5 μL nur 5 Proben pro mm bei einer Mikroreaktorhöhe von 10 mm realisierbar (= 2.500 Proben/cm² = 2.500.000 Proben /dm²).

Durch die Anwendung der kombinatorischen Techniken auf Syntheseoptimierungen, systematische Variationen der Zusammensetzungen und Herstellungsbedingungen lassen sich Feststoffsynthesen schnell optimieren und die Entdeckung neuer Feststoffe drastisch beschleunigen. Damit kann die Materialentwicklung im normalen Labor ohne zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen kostengünstig durchgeführt werden. Der Reaktor läßt sich aufgrund der geringen Dimensionen auch problemlos in Handschuhboxen unter Inertgas handhaben und bei entsprechender Modifizierung mit Reaktivgasen wie Ammoniak, Chlor, Methan, Boran, HCI, Wasserstoff, Sauerstoff oder Fluor beschicken, hermetisch verschließen und so zur Synthese neuer Materialien

einsetzen.

Eine automatisierte Untersuchung aller Feststoffe einer so hergestellten Materialbibliothek ist z. B. durch die Phasenidentifikation der einzelnen Materialien mit Hilfe des kommerziellen GADDS-Mikrodiffraktometers der Fa. Bruker-AXS (M. Schuster, H. Goebel, Appl. Phys. 28 (1995) A270-A275; H. Goebel, PCT Int. Appl. WO 9522758 A1) möglich. Durch dieses Konzept wird die direkte Identifizierung der gebildeten Substanzen ermöglicht. Eine gesonderte Probenpräparation für die Messung entfällt. Neben der Phasenidentifikation durch die zerstörungsfreie Mikrobereichsröntgenbeugung steht die komplette Bibliothek für weitere Untersuchungen wie katalytische Aktivität über Wärmdifferenzbilder (Maier, Holzwarth, DE A19757 754.7 vom 23.12.97), Lumineszenz, Magnetwiderstand und andere Charakterisierungen zur Verfügung.

Das Verfahren bezieht sich im besonderen auf die Darstellung oder Abscheidung von kristallinen und amorphen Feststoffen aus der flüssigen Phase wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen oder Solen. Geeignet sind vor allem die Bereiche der Sol-Gel-Synthese (C.J. Brinker, G.W. Scherrer "Sol-Gel-Science, the Physics and Chemistry of the Sol-Gel-Process", Academic Press, New York 1990), Hydrothermalsynthesen (Kirk-Othmer (3.) 6, 321), Hydrometallurgie, Zersetzung von präkeramischen Stoffen zur Erzeugung von Hartstoffen (D. Segal, Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials, Cambridge University Press, New York 1989) und Polymerisationen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich z. B. zur Entdeckung neuer Materialien auf dem Gebiet der anorganischen Feststoffe, insbesondere auf dem Gebiet der Mischoxide, Mischcarbide, Mischnitride und Mischboride. Diese Stoffe finden Anwendung auf vielen Gebieten des tägliche Lebens und der industriellen Produktion als Leitstrukturen für Katalysatoren, Lichtleiter, Beschichtungen, Halbleiter, Supraleiter, ferromagnetische Stoffe, magnetische Widerstände, optische Materialien, Hartstoffe, lumineszierende und fluoreszierende Materialien, Sensoren, NLO-Materialien, Spezialwerkstoffe und vieles

mehr. Insbesondere ist die Substanzklasse kristalliner, poröser Materialien, wie die der Zeolithe oder der amorphen porösen Mischoxide, Mischcarbide oder Mischnitride, von großem Interesse für die Industrie. Sie werden als Katalysatoren zur Ölraffination in der Petrochemie ebenso wie zu Herstellung von Pharmaka, Fein- und Großchemikalen technisch eingesetzt. Eine breite Vielfalt von Oxidationsreaktionen wird von ihnen katalysiert: aromatische Hydroxylierung, Olefin-Epoxidation, Keton-Ammoximation, Alkoholoxidation und Alkanoxyfunktionalisierung, um nur einige Beispiele zu nennen. Ähnlich vielversprechend sind die stabilen amorphen Mischoxide, deren Eigenschaften gleichermaßen bedeutend sind wie die der kristallinen Stoffe, deren Herstellung aber meist einfacher ist als die der kristallinen wohldefinierten Materialien.

Ausführungsbeispiel:

Wir zeigen am Beispiel der kombinatorischen Modifikation einer herkömmlichen, laborüblichen Titansilicalit-Synthese unter hydrothermalen Bedingungen (UK Patent 2071071 B), wie mit minimalem Zeitaufwand eine Materialbibliothek von kristallinen und amorphen Materialien hergestellt und analysiert werden kann.

Der eingesetzte Reaktor:

Figur 1 zeigt die Konstruktionszeichnung des druckdichten Reaktors. In einem zylindrischen Druckbehälter aus Stahl (Gesamtdurchmesser: 40 mm, Innendurchmesser: 24,5 mm) der Höhe 22,7 mm liegt eine Silicium-Einkristallscheibe von 22 mm Durchmesser. Durch 3 Schrauben wird auf diesen Si-Einkristallscheibe eine Stahlplatte mit Teflon-Einsatz gepreßt, deren Bohrungen die Reaktionsräume darstellen. Figur 2 zeigt das Raster mit den entsprechenden Abständen. In diese Maske werden die verschiedenen Reaktionslösungen mittels eines Roboters oder von Hand pipettiert (1 bis 2µL). Als Abdichtung für die Reaktion folgt nun eine weitere Teflonscheibe, die wiederum mit einer dicken Stahlplatte über 3 Verschraubungen angepreßt wird, so daß die gesamte Anordnung druckdicht abgeschlossen ist.

Experimenteller Ansatz:

In einem typischen Ansatz wird dazu 2,27g (10,9 mmol) Tetraethylorthosilikat (TEOS) in einem 10mL-Gefäß mit 75 mg (0,33 mmol) Tetraethyltitanat gemischt. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 4 g (5 mmol) einer 25 Gew.-%igen Lösung von Tetrapropylammoniumhydroxid zugegeben und 1 h gerührt. Nachdem nach 5-6 h Erhitzen auf 80-90°C der entstehende Alkohol vollständig abgedampft ist, wird die Lösung mit dest. Wasser auf 7,5 ml aufgefüllt und stellt eine typische Reaktionslösung dar.

37 kombinatorische Modifikationen des experimentellen Ansatzes wurde gemäß den Angaben in Tabelle 1 vorbereitet.

Loch	Mischung	Loch	Mischung
A1	Si : Ti : NPr ₄ OH 1 : 0,03 : 0,45	D5	Al: Ti: CTAB 1:0,05:0,1
A2	Si : Ti : NBu ₄ OH 1 : 0,03 : 0,45	D6	AI : Zr : NBu ₄ OH 1 : 0,2 : 0,4
А3	Si : Ti : NEt,OH 1 : 0,03 : 0,45	D7	Al : Zr : NMe ₄ OH 1 : 0,2 : 0,4
B1	Si : Ti : NMe ₄ OH 1 : 0,03 : 0,45	E1	Al : Zr : NEt ₄ OH 1 : 0,2 : 1
B2	Si : Ti : C₄H₃N 1 : 0,03 : 0,45	E2	AI: Zr: CTAB 1:0,2:0,1
В3	Si: Ti: CTAB 1:0,03:0,045	E3	Ti : Zr : NBu ₄ OH 1 : 1 : 0,4
B4	Si : Ti : Hexadecylamin 1 : 0,03 : 0,045	E4	Ti : Zr : NBu ₄ OH 1 : 1 : 0,4
B5	Si:Ti:Hexadecylamin:NaO H 1:0,03:0,045:0,45	• E5	Ti : Zr : NMe,OH 1 : 1 : 0,4
C1	Si : Al : NPr ₄ OH 1 : 0,033 : 0,43	E 6	Ti : Zr : NEt,OH 1 : 1 : 1

C2	Si : Al : NPr ₄ OH 1 : 0,066 : 0,43	E7	Ti : Zr : CTAB 1 : 1 : 0,1
C3	Si : Zr : NPr ₄ OH 1 : 0,03 : 0,98	F1 .	Si : Ti : NPr ₄ OH 1 : 0,03 : 0,45
C4	Si : V : NPr ₄ OH 1 : 0,03 : 0,45	F2	Si: V: NPr ₄ OH 1:0,03:0,45
C5	Si : Zr : NBu ₄ OH 1 : 0,03 : 0,4	F3	Si : Ti : NELOH 1 : 0,03 : 0,45
C 6	Si: Zr: NMe ₄ OH 1:0,03:0,4	F4	Si : Zr : NPr ₄ OH 1 : 0,01 : 0,98
C7	Al : Ti : NBu ₄ OH 1 : 0,05 : 0,4	F5	Si: Al: NPr,OH 1:0,1:0,43
D1	AI : Ti : NMe ₄ OH 1 : 0,05 : 0,4	G1	Si : Ti : NPr,OH 1 : 0,03 : 0,45
D2	AI : Ti : NEt ₄ OH 1 : 0,05 : 1	G2	AI: Si: NPr ₄ OH 1:0,2:0,43
D3	AI : Ti : NEt,OH 1 : 0,05 : 1	G3	Al: Si: NPr ₄ OH 1:0,1:0,43
D4	AI: Ti: CTAB 1:0,05:0,1		

Tabelle 1: Zusammensetzung der Materialpunkte der Bibliothek in Abb. 2. Die "Mischung" gibt dabei das molare Verhältnis der eingesetzten Metallalkoxide (und somit der oxidischen Materialien im sich bildenden Produkt) zum eingesetzten Templatmolekül wieder. Als Quellen für SiO₂, TiO₂, ZrO₂ und Al₂O₃ wurden Tetraethoxsilan (Si(OEt)₄, TEOS), Ti(OEt)₄, Ti(O¹Pr)₄ oder Ti(OⁿPr)₄, Zr(OⁿPr)₄ und Al(O^{nec}Bu)₃ verwendet. Da nach Abdampfen der Alkohole die extern dargestellten Proben mit dest. Wasser auf 7,5 mL aufgefüllt wurden, liegt in allen Proben zur Hydrothermalsynthese ein Wasserüberschuß Wasser: Metall = 40: 1 vor.

A1und F1 enthalten je den oben beschriebenen Originalansatz. Die Löcher A1-G3 (Abb. 2) werden mit 1 bis 2 μ L der Ansätze aus Tabelle 1 gefüllt. Die

"Mischung" gibt dabei das molare Verhältnis der eingesetzten Metallalkoxide (und somit der oxidischen Materialien im sich bildenden Produkt) zum eingesetzten Templatmolekül wieder. Da nach Abdampfen der Alkohole die extern dargestellten Proben mit dest. Wasser auf 7,5 ml aufgefüllt wurden, liegt in allen Proben zur Hydrothermalsynthese ein Wasserüberschuß Metall: Wasser = 1: 40 vor.

Die Reaktion erfolgt im geschlossenen Reaktor bei einer Temperatur von 200°C über einen Zeitraum von 36 h.

Nachbehandlung der Materialbibliothek:

Nach der Reaktion erfolgt das Abheben der oberen Stahl- und Teflonplatte, die Produkte in den Mikroreaktionskammern werden von der Mutterlauge durch Entfernen der überstehenden Flüssigkeit mittels herkömmlicher Techniken, wie z.B. poröser Magnesiastäbchen, abgetrennt. Dies erfolgt idealerweise natürlich mittels entsprechender Werkzeuge in einem Arbeitsgang. Im Anschluß daran werden die Substanzen mehrfach mit 2 µL dest. Wasser auf dieselbe Weise gewaschen. Danach kann der offene Reaktor mit den Produkten getrocknet und bei Verwendung von Teflon als Reaktorplatte bis maximal 350 °C kalziniert, vorzugsweise bei 130°C, werden, was zu einer guten Haftung der entstandenen Feststoffe auf dem Reaktorboden führt. Nach Abnahme der beiden Reaktionsplatten aus Stahl und dem Tefloneinsatz kann die so entstandene Materialbibliothek (ursprüngliche Bodenplatte) weiterbehandelt oder untersucht werden. Im Falle der hier angestrebten Zeolithsynthese wurde die Materialbibliothek bei 600°C für 10 h in einem Ofen getempert. Falls die Produkte in vertikaler Anordnung analysiert werden sollen, kann die Haftung der Proben durch Aufsprühen eines geeigneten amorphen Lackes auf der Bibliothek verbessert werden. Dieser läßt sich anschließend bei erhöhten Temperaturen wieder abdampfen bzw. oxidativ entfernen.

Identifizierung der Feststoffe:

Die Identifizierung der Phasen der entstandenen Produkte erfolgte mit einem GADDS-Mikrobereichsröntgendiffraktometer mit Göbelspiegel und einem HI-

STAR-Detektor. Die Si-Platte wurde auf einem xyz-Probentisch befestigt und anschließend, nach Eingabe der Rasterparameter und Speicherung der zu messenden Punkte, vollautomatisch in Reflexion gemessen. Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem 500µm-Kollimator integral über die gesamte "spot"-Fläche aufgenommen, mittels gebogener Göbelspiegel ist eine Fokussierung des Röntgenstrahls bis auf 50µm mit hoher Röntgenintensität möglich. Somit sind einzelne Partikel im Mikrometer-Bereich einer röntgenanalytischen Untersuchung zugänglich. Unter den gewählten Meßbedingungen werden keine Reflexe des Siliziumprobenträgers gefunden. Bei Verwendung einer dünnen Folie als Reaktorboden oder beim Übertragen der Bibliothek auf eine dünne Folie, die mit einer Klebschicht versehen ist, läßt sich das Diffraktogramm auch im Transmissionsmodus aufzeichnen. Die erhaltenen Diffraktogramme werden zweckmäßigerweise zur späteren Auswertung abgespeichert und können von Hand oder vollautomatisch mit Vergleichsbibliotheken identifiziert werden.

Die Auswertung der Diffraktogramme ergab, daß die in Abb.2 grau unterlegten Punkte kristalline Anteile, während alle nicht unterlegten Punkte amorphe Materialien enthalten. Die Struktur der kristallinen Phasen wurde durch Vergleich ihrer Diffraktogramme mit einer Diffraktogrammbibliothek identifiziert. Die Reaktionsmischungen zur Erzeugung der Feststoffe in den Punkten A1 und F1 entsprechen der klassischen Synthese. In Abb. 3 wird die Pulveraufnahme des konventionell erzeugten Zeolithen (oben) mit den Diffraktogrammen der Punkte A1 und F1 verglichen. Die Abbildung belegt, daß mit Mikrogrammmengen der Materialbibliothek das identische Material erzeugt wurde wie in der konventionellen Synthese.

- Abbildung 1: Spezielle Ausführung des Reaktors, wie er im Ausführungsbeispiel eingesetzt wurde.
- Abbildung 2: Identifikation der Materialbibliothek. Die Zusammensetzung der einzelnen Probenpunkte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
- Abbildung 3: Diese Abbildung zeigt oben exemplarisch das Röntgenbeugungsdiagramm eines konventionell hergestellten TS-1-Zeolithen und darunter die damit identischen Röntgenstreubilder, wie sie von der Materialbibliothek an den angegebenen Punkten von Gesamtsubstanzmengen im µg-Bereich erhalten wurden und belegt damit, daß kristalline anorganische Materialen wie Zeolithe nach dem angegebenen Verfahren hergestellt und idenitifiziert werden können.

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur naßchemischen Herstellung einer eine Vielzahl von Feststoffen umfassenden Materialbibliothek aus Reaktionsmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischungen örtlich separiert in Mikroreaktionskammern in entfernbaren Reaktionsplatten in einen Reaktor eingebracht sind und zur Reaktion gebracht werden, wobei sich die bei den Reaktionen erzeugten Feststoffe örtlich separiert auf einer entfernbaren Reaktorbodenplatte abscheiden.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktionsmischungen in Form von Lösungen oder Suspensionen in den Mikroreaktionskammern, die in Form isolierter Hohlräume als Bohrungen in die Reaktionsplatten eingebracht sind, bei Temperaturen bis zu 1000 °C und Innendrucken bis zu 1000 bar zur Reaktion gebracht werden.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei anschließend die auf der Reaktorbodenplatte abgeschiedenen Feststoffe von der überstehenden flüssigen Phase befreit und kalziniert werden.
- 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Reaktorbodenplatte, die aus Röntgenstrahlen elastisch streuendem Material besteht, identisch mit dem Bibliothekssubstrat ist, auf dem die Feststoffe haftend abgeschieden werden, und zusammen mit den abgeschiedenen kalzinierten Feststoffen die Materialbibliothek bildet.
- 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, wobei anschließend von allen abgeschiedenen Feststoffen eine Teilmenge auf eine mit einer Klebstoffbeschichtung versehene Folie abgezogen wird, die aus von Röntgenstrahlen durchstrahlbarem Material besteht und als Bibliothekssubstrat zusammen mit den darauf übertragenen Feststoffen eine Materialbibliothek bildet.

- Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Feststoffe der Materialbibliothek anschließend durch zerstörungsfreie Analysenmethoden charakterisiert werden.
- 7. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Reaktorbodenplatte aus einer einkristallinen Platte, vorzugsweise aus Si, Cu, Quarz, Rutil, Anatas, Zirkondioxid, Ge, Al, Saphir, Fe, Ti, Zr, Co, Ni, oder Sn besteht.
- Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Reaktorbodenplatte aus einer (711)
 Si-Einkristallscheibe besteht.
- Verfahren nach Anspruch 4, wobei als Analysenmethode die reflektierende Mikrobereichsröntgenbeugung eingesetzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 5, wobei als Analysenmethode die durchdringende Mikrobereichsröntgenbeugung eingesetzt wird
- Verfahren nach Anspruch 5, wobei als durchstrahlbares Material Kapton, Kevlar, Teflon, Mylar, PVC, Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Al, Be oder Mg in Schichtdicken < 100 μm eingesetzt wird.
- 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Schichtdicke unter 10 µm beträgt.
- 13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Reaktor schichtweise aufgebaut ist, im wesentlichen enthaltend: eine Reaktorbodenplatte, darüber einen unteren Teil der Reaktionsplatte aus inertem Material mit Bohrungen von 0,05 bis 20 mm Durchmesser, darüber einen oberen Teil der Reaktionsplatte aus Hartmaterial mit identischen Bohrungen, darüber eine Abdichtungsschicht, darüber eine Schicht aus Hartmaterial, mit der über geeignete Vorrichtungen die Reaktorschichten zusammengepreßt und abgedichtet werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das inerte Material aus Kapton, Teflon, Graphit, Kevlar, Mylar oder Stahl besteht.

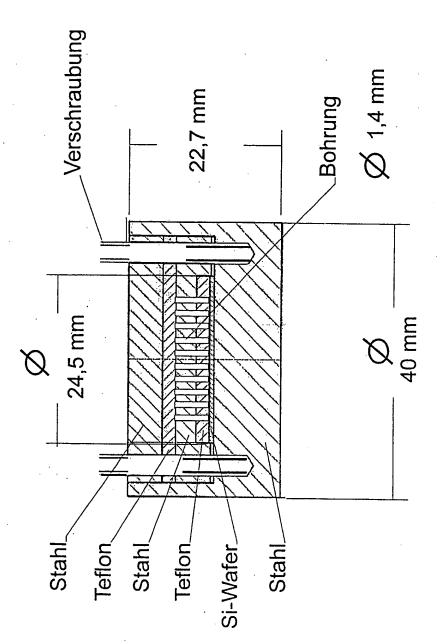


FIG.1

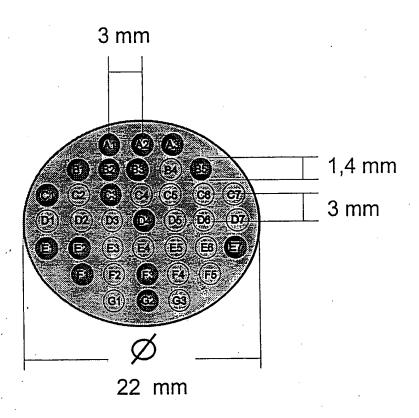


FIG.2

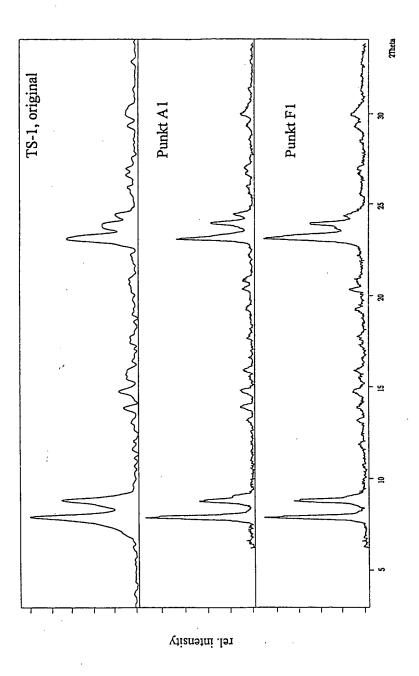


FIG.3

					**************************************			7	7 F F T T T
								to the second second	
					* *				100
				•					
4									•
			•						
(<u>.</u>
į.									
						to a second	4		
ai an									
,									•
-11.				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
		•						* * *	
, i	Ţ.			•					Variable (
	1	İ							
-		-	The second second second						•••
	,	1							
ţ .	*					•			
		i I							
		;							
ř.									
r rj									
	3					•			. : :
	-							•	
		i i							
		4				•			
	į.			·,•					
•	2			<i>*</i> *					
2	į.								
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			-			
			9.		1.5			•	
		î j							
:	j								
	ž.	9							
-		1							
		1							•
41				•					
	,					to the second second			
j., 1						•			
ž.									
¥.					1,				
		1							
•		N					•	,	
: . 4×		ì							* * * * * * * * * * * * * * * * * * *
	9	i i					· ·		
,	i i						4.7		the state of the s
1									
•		1							
				•					
i.							9		
		4	•		1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	¥	•		
7			•				e e		
τ.		•							
L. T									
f		1					4		
al.						N			
1		•							
	الرياد (د د د د د د د د د د د د د د د د د د	1997 1							
1		:		and the second s	jagoria kangaran da kangaran da kangaran da kangaran da kangaran da kangaran da kangaran da kangaran da kangar Kangaran da kangaran da ka			in the survey	inggingsammys.
k) M									
#4 	1.70				411.1	14 (14) 63 (24)			
-	المعاشطة الم	4.30 1.5	1.7	7.244 25 345 at	Marie Park Strate Land Land	2-15 (Sin)	S. S. S. Waller V. Co.		4

WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) (51) Internationale Patentklassifikation 6:

B01J 19/00, 3/04

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/59716

A3

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

25. November 1999 (25.11.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/03287

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Mai 1999 (12.05.99)

BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

198 22 077.4

16. Mai 1998 (16.05.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STU-DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAIER, Wilhelm-Friedrich [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE). KLEIN, Jens [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE). LEHMANN, Christian [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE). SCHMIDT, Hans-Werner [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr (DE).

(74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, Bahnhofsvorplatz 1, D-50667 Köln (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht,

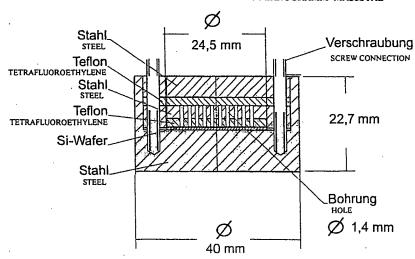
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe-13. Januar 2000 (13.01.00)

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT,

COMBINATIONAL METHOD FOR MICROGRAM-SCALE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CRYS-TALLINE AND AMORPHOUS LIBRARIES OF MATERIALS

(54) Bezeichnung: KOMBINATORISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON KRISTALLI-NEN UND AMORPHEN MATERIALBIBLIOTHEKEN IM MIKROGRAMM-MASSSTAB



(57) Abstract

The invention relates to a method for wet chemical production of a plurality of libraries of materials consisting of solids, whereby the solids are separated from reaction mixtures in microreaction chambers on a base plate serving at the same time as substrate for the library. Depending on the material chosen for the substrate of the library, solids can be subsequently investigated in a non-destructive manner, e.g. by means of reflecting or penetrating microarea x-ray scattering. Preferably, the reactor consists of a cylindrical pressurized container made of steel having a silicon monocrystal plate as library. A steel plate with tetrafluoroethylene coating is pressed on said Si-monocrystal plate by means of screws, the holes of which form the reaction chambers.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur naßehemischen Herstellung von aus einer Vielzahl von Feststoffen bestehenden Materialbibliotheken, wobei die Feststoffe aus Reaktionsmischungen in Mikroreaktionskammern auf einer Bodenplatte abgeschieden werden, die zugleich als Bibliothekssubstrat dient. Je nach Wahl des Materials für das Bibliothekssubstrat können die Feststoffe anschließend zerstörungsfrei untersucht werden, z.B. durch reflektierende oder durchdringende Mikrobereichsröntgenstreuung. Vorzugsweise besteht der Reaktor aus einem zylindrischen Druckbehälter aus Stahl mit einer Silizium-Einkristallscheibe als Bibliothekssubstrat. Durch Schrauben wird auf diesen Si-Einkristallscheiben eine Stahplatte mit Teflon-Einsatz gepresst, deren Bohrungen die Reaktionsräume darstellen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien .	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien .	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	ΙL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus ·	15	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	ΙT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
. CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugosławien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba .	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PC 1/EP 99/03287

A. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	B01J19/00 B01J3/04		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	stion and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do	cumentation searched (classification system followed by classification 801J	on symbols)	
1.00	5010		
	-		
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that si	uch documents are included in the fields so	earched
			·
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used)
1			
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant nassanos	Relevant to claim No.
			, rielevata to cizim No.
x	WO 98 15501 A (SYMYX TECHNOLOGIES	:1	1,3,6-8
	16 April 1998 (1998-04-16)	,	1,3,0-0
-	abstract		
	page 9, line 28 -page 10, line 11		
	page 10, line 26 -page 11, line 1 page 11, line 29 -page 12, line 9	.8 1	
	page 12, line 30 - line 32		
	page 14, line 23 - line 25		
,	figures 1,2		
A			2,4,5, 9-14
		•	9-14
	`-	·/	,
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
* Special ca	ategories of cited documents :	'T" later document published after the inte	mational filing date
	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th	the application but
"E" earlier	document but published on or after the international	invention 'X" document of particular relevance; the o	
filing of	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	be considered to
l which	is cited to astablish the outlication date of another	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in	laimed invention
	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is combined with one or ma	ore other such docu-
"P" docum	ent published prior to the international filling date but	ments, such combination being obvio in the art.	
	han the priority date claimed actual completion of the international search	"3" document member of the same patent Date of mailing of the international se.	
		2002 or maining or the international se	man reput
2	6 October 1999	15/11/1999	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	European Fateri Office, P.B. 5818 Patennaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,		
1	Fau: (-31 70) 340 2016	l Stevnsborg N	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PC1/EP 99/03287

	Ition) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category "	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 32208 A (TECHNOLOGY LICENSING CO. L.L.C) 4 September 1997 (1997-09-04) abstract page 2, line 14 - line 21 page 4, line 29 -page 5, line 5 page 5, line 17 - line 30 page 7, line 5 - line 10 example 1 figures	1,3,6
A		2,4,5,7, 9-14
A	US 5 688 474 A (EDUARDO E. WOLF) 18 November 1997 (1997-11-18) abstract column 1, line 57 -column 2, line 19 column 3, line 15 - line 51 figures 1,2; example	1-14
Р,Х	WO 98 36826 A (SINVENT AS) 27 August 1998 (1998-08-27) cited in the application abstract figures 1-3 claims	1
A ,	·	2-14
A	WO 98 14641 A (SYMYX TECHNOLOGIES) 9 April 1998 (1998-04-09) abstract .	1-14
Α	WO 96 11878 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA & SYMYX TECHNOLOGIES) 25 April 1996 (1996-04-25) the whole document	1-14
		c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

aformation on patent family member

PC:/EP 99/03287

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family Publication member(s) date		
WO 9815501		A	16-04-1998	AU	3741897 A	10-02-1998
				AU	4673497 A	05-05-1998
				AU	4749397 A	05-05-1998
				AU	4812097 A	05-05-1998
				AU	4902497 A	05-05-1998
			,	EΡ	0934515 A	11-08-1999
		-		WO	9803521 A	29-01-1998
				WO	9815969 A	16-04-1998
				WO	9815813 A	16-04-1998
				WO	9815805 A	16-04-1998
				AU	7801698 A	30-12-1998
				EP	0923590 A	23-06-1999
				EP	0920436 A	09-06-1999
				WO	9856796 A	17-12-1998
				AU	8499798 A	16-02-1999
				EP	0950114 A	20-10-1999
				. WO	9905318 A	04-02-1999
				WO	9905154 A	04-02-1999
				US 	5959297 A	28-09-1999
WO	9732208	Α	04-09-1997	AU	1967997 A	16-09-1997
				CA	2247259 A	04-09-1997
				EP	0883806 A	16-12-1998
US	5688474	Α	18-11-1997	NONE		
WO	9836826	A	27-08-1998	NO NO	970788 A	21-08-1998
		, •		AU	6231798 A	09-09-1998
WO	9814641	A	09-04-1998	AU	4662097 A	24-04-1998
WO	9611878	Α	25-04-1996	AU	3957795 A	06-05-1996
				CA	2202286 A	25-04-1996
			•	CN	1181055 A	06-05-1998
				EP	0789671 A	20-08-1997
				JP	10512840 T	08-12-1998
			•	NO	971777 A	18-06-1997
				US	5776359 A	07-07-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PC 1/EP 99/03287

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 B01J19/00 B01J3/04 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B01J Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegnife) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. WO 98 15501 A (SYMYX TECHNOLOGIES) X 1,3,6-816. April 1998 (1998-04-16) Zusammenfassung Seite 9, Zeile 28 -Seite 10, Zeile 11 Seite 10, Zeile 26 -Seite 11, Zeile 18 Seite 11, Zeile 29 -Seite 12, Zeile 9 Seite 12, Zeile 30 - Zeile 32 Seite 14, Zeile 23 - Zeile 25 Abbildungen 1,2 Α 2,4,5, 9-14 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Χ Siehe Anhang Patentfamilie "T" Spatere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Priontätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erlindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Priontätsanspruch zweifelhalt er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erlindung kann nicht als auf erlinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Armeldedaturn, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 26. Oktober 1999 15/11/1999 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevoltmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Stevnsborg, N

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCI/EP 99/03287

Attegorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile WO 97 32208 A (TECHNOLOGY LICENSING CO. L.L.C) 4. September 1997 (1997–09–04) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 14 – Zeile 21 Seite 4, Zeile 29 –Seite 5, Zeile 5 Seite 5, Zeile 17 – Zeile 30 Seite 7, Zeile 5 – Zeile 10 Beispiel 1 Abbildungen	.(Fortsetz	rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	PC:/EP 9	
L.L.C) 4. September 1997 (1997-09-04) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 14 - Zeile 21 Seite 4, Zeile 29 - Seite 5, Zeile 5 Seite 5, Zeile 17 - Zeile 30 Seite 7, Zeile 5 - Zeile 10 Beispiel 1 Abbildungen 2,4,5,7 9-14 US 5 688 474 A (EDUARDO E. WOLF) 18. November 1997 (1997-11-18) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 57 - Spalte 2, Zeile 19 Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 51 Abbildungen 1,2; Beispiel P.X. WO 98 36826 A (SINVENT AS) 27. August 1998 (1998-08-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Abbildungen 1-3 Ansprüche WO 98 14641 A (SYMYX TECHNOLOGIES) 9. April 1998 (1998-04-09) Zusammenfassung WO 96 11878 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA & SYMYX TECHNOLOGIES) 25. April 1996 (1996-04-25)			ten Teile	Betr. Anspruch Nr.
Seite 4, Zeile 29 -Seite 5, Zeile 5 Seite 5, Zeile 17 - Zeile 30 Seite 7, Zeile 5 - Zeile 10 Beispiel 1 Abbildungen 2,4,5,7 9-14 US 5 688 474 A (EDUARDO E. WOLF) 18. November 1997 (1997-11-18) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 57 -Spalte 2, Zeile 19 Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 51 Abbildungen 1,2; Beispiel P,X WO 98 36826 A (SINVENT AS) 27. August 1998 (1998-08-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Abbildungen 1-3 Ansprüche 2-14 WO 98 14641 A (SYMYX TECHNOLOGIES) 9. April 1998 (1998-04-09) Zusammenfassung WO 96 11878 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA & SYMYX TECHNOLOGIES) 25. April 1996 (1996-04-25)		L.L.C) 4. September 1997 (1997-09-04) Zusammenfassung		1,3,6
US 5 688 474 A (EDUARDO E. WOLF) 18. November 1997 (1997-11-18) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 57 -Spalte 2, Zeile 19 Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 51 Abbildungen 1,2; Beispiel ,X WO 98 36826 A (SINVENT AS) 27. August 1998 (1998-08-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Abbildungen 1-3 Ansprüche 2-14 WO 98 14641 A (SYMYX TECHNOLOGIES) 9. April 1998 (1998-04-09) Zusammenfassung WO 96 11878 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA & SYMYX TECHNOLOGIES) 25. April 1996 (1996-04-25)		Seite 4, Zeile 29 -Seite 5, Zeile 5 Seite 5, Zeile 17 - Zeile 30 Seite 7, Zeile 5 - Zeile 10 Beispiel 1		
18. November 1997 (1997-11-18) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 57 -Spalte 2, Zeile 19 Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 51 Abbildungen 1,2; Beispiel X WO 98 36826 A (SINVENT AS) 27. August 1998 (1998-08-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Abbildungen 1-3 Ansprüche 2-14 WO 98 14641 A (SYMYX TECHNOLOGIES) 9. April 1998 (1998-04-09) Zusammenfassung WO 96 11878 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA & SYMYX TECHNOLOGIES) 25. April 1996 (1996-04-25)		Abb1ldungen		2,4,5,7, 9-14
27. August 1998 (1998-08-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Abbildungen 1-3 Ansprüche 2-14 WO 98 14641 A (SYMYX TECHNOLOGIES) 9. April 1998 (1998-04-09) Zusammenfassung WO 96 11878 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA & SYMYX TECHNOLOGIES) 25. April 1996 (1996-04-25)	1	18. November 1997 (1997-11-18) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 57 -Spalte 2, Zeile 19 Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 51		1-14
WO 98 14641 A (SYMYX TECHNOLOGIES) 9. April 1998 (1998-04-09) Zusammenfassung WO 96 11878 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA & SYMYX TECHNOLOGIES) 25. April 1996 (1996-04-25)	, X	27. August 1998 (1998-08-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Abbildungen 1-3		1
WO 98 14641 A (SYMYX TECHNOLOGIES) 9. April 1998 (1998-04-09) Zusammenfassung WO 96 11878 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA & SYMYX TECHNOLOGIES) 25. April 1996 (1996-04-25)				2-14
UNIVERSITY OF CALIFORNIA & SYMYX TECHNOLOGIES) 25. April 1996 (1996-04-25)	1	WO 98 14641 A (SYMYX TECHNOLOGIES) 9. April 1998 (1998-04-09)		1-14
	1	UNIVERSITY OF CALIFORNIA & SYMYX TECHNOLOGIES) 25. April 1996 (1996-04-25)		1-14
		·		
		•		
				,

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich n, die zur selben Patentfamilie genoren

Internationales Aktenzeichen PC1/EP 99/03287

				rc1/Er	99/0328/	
lm Recherchenberic Ingeführtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		glied(er) der atentlamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 9815501	A	16-04-1998	AU AU AU AU AU AU AU AU AU AU AU AU AU WO WO AU EP WO AU EP WO WO US	3741897 A 4673497 A 4749397 A 4812097 A 4902497 A 0934515 A 9803521 A 9815969 A 9815813 A 9815805 A 7801698 A 0923590 A 0920436 A 9856796 A 8499798 A 0950114 A 9905318 A 9905154 A 5959297 A	10-02-1998 05-05-1998 05-05-1998 05-05-1998 05-05-1998 11-08-1999 29-01-1998 16-04-1998 16-04-1998 30-12-1998 23-06-1999 09-06-1999 17-12-1998 16-02-1999 20-10-1999 04-02-1999 28-09-1999	
WO 9732208	A	04-09-1997	AU CA EP	1967997 A 2247259 A 0883806 A	16-09-1997 04-09-1997 16-12-1998	
US 5688474	Α	18-11-1997	KEIN	IE		
WO 9836826	,A	27-08-1998	NO AU	970788 A 6231798 A	21-08-1998 09-09-1998	
WO 9814641	Α .	09-04-1998	ΑU	4662097 A	24-04-1998	
WO 9611878	Ą	25-04-1996	AU CA CN EP JP NO US	3957795 A 2202286 A 1181055 A 0789671 A 10512840 T 971777 A 5776359 A	06-05-1996 25-04-1996 06-05-1998 20-08-1997 08-12-1998 18-06-1997 07-07-1998	